

doi:10.11751/ISSN.1002-1280.2019.04.04

中兽药中砷含量检测方法研究

张崇威, 陈 蔷, 邱富娜, 王俊峰, 宋志超

(河南省兽药饲料监察所, 郑州 450008)

[收稿日期] 2018-11-02 [文献标识码] A [文章编号] 1002-1280 (2019) 04-0023-10 [中图分类号] S853.7

[摘 要] 建立了检测中兽药中砷元素的两种检测方法, 即原子荧光法(AFS)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS), 并对两种方法进行比较。固态或液态中兽药制剂经微波消解, 赶酸、定容, 采用原子荧光法及 ICP-MS 法测定砷的浓度。结果表明: 原子荧光法及 ICP-MS 测定条件下, 砷在 0~50 $\mu\text{g/L}$ 范围内的线性范围较好, 相关系数 $R \geq 0.9990$ 。在 0.2~20.0 mg/kg 范围的添加回收率在 80%~110% 之间。批内、批间相对标准偏差均小于 20%。两种方法操作简便, 快速, 重现性好, 各有优势, 适用于各种固态或液态中兽药制剂中砷的测定。

[关键词] 中兽药; 砷; 原子荧光仪; ICP-MS

Study on the Method of Detection of Arsenic in Traditional Chinese Veterinary Medicine

ZHANG Chong-wei, CHEN Qiang, QIU Fu-na, WANG Jun-feng, SONG Zhi-chao

(Henan Institute of Veterinary Drug and Feed Control, Zhengzhou 450008, China)

Abstract: Two methods for detecting arsenic in veterinary drugs were established, namely atomic fluorescence spectrometer and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), the two methods were compared initiatively. The traditional Chinese veterinary medicinal preparations in solid or liquid forms were digested by microwave, acid driven and set to constant volume. Arsenic was measured by atomic fluorescence method and ICP-MS method. The results showed that under the conditions of atomic fluorescence spectrometry and ICP-MS, the linear range of arsenic was better in the range of 0~50 $\mu\text{g/L}$, and the correlation coefficient was $R \geq 0.9990$. The recovery rate was between 80% and 110% in the range of 0.2~20.0 mg/kg. The relative standard deviations within and between batches were less than 20%. The two methods are simple, rapid, reproducible, and each has its own advantages, both are suitable for the determination of arsenic in various solid or liquid veterinary preparations.

Key words: traditional Chinese veterinary medicine; arsenic; AFS; ICP-MS

砷是自然界中广泛存在的一种非金属元素, 分无机砷和有机砷^[1]。有机砷能促进畜禽生长和提高料肉比, 提高其抗菌、抗球虫及机体免疫力, 提高

畜禽产品色素沉着及防治硒中毒等优点^[2]。因此, 1996 年我国农业部批准有机砷制剂的使用, 随后被广泛应用于畜禽养殖业^[3]。

虽然有机肿作为饲料添加剂对我国的畜牧业具有重要意义,但有机肿经畜禽代谢排泄随其粪便进入土壤后,以毒性更高的无机砷及甲基砷等形态累积在作物以及畜禽体内^[4-6],长期食用含有砷过量的食品将会导致砷慢性中毒等不良影响。鉴此,我国农业部于 2018 年 1 月 11 日发布中华人民共和国农业部第 2638 号公告,公告明确指出:自 2019 年 5 月 1 日起,停止经营、使用喹乙醇、氨苯砷酸、洛克沙肿等 3 种兽药的原料药及各种制剂,这标志着在我国畜牧养殖企业应用了多年的作为饲料添加剂的氨苯砷酸、洛克沙肿将被彻底禁用。这将有可能导致部分不法分子通过其他途径变相使用砷制剂,如在中兽药中违法添加砷制剂等,以及由于环境污染,造成中兽药中砷含量超标的现象。因此制定中兽药中砷元素检测方法就显得尤为重要。目前,食品^[7,1]、饲料^[3-4,8]、矿物质^[9]、水^[10-11]中等砷含量的检测已有大量报道,但中兽药中砷含量的检测尚未见有文献发表。因此,为防范于未然,建立中兽药中砷含量的检测方法意义重大。本研究不仅建立了检测中兽药中总砷含量的两种方法,并对两种方法的优劣进行了初步研究和比较。

1 材料与方法

1.1 仪器 AFS 8220 双通道原子荧光光度计(北

京吉天);ELAN DRC-e 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PE 公司);MARS6 微波消解仪(美国 CEM 公司);AB204-N 分析天平(梅特列-托利多(上海)有限公司);

1.2 试剂 硝酸:优级纯,Fluke 公司;盐酸:优级纯,北京化工;30%过氧化氢优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;氢氧化钠、硫脲:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;硼氢化钠:优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;抗坏血酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;砷标液:1000 μg/mL,中国计量科学研究院;锆标液:1000 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心;洛克沙肿:98%,百灵威公司。实验用水为经 Milli-Q 净化系统制备的去离子水。

1.3 试剂配制 5%硫脲-抗坏血酸:精密称量硫脲、抗坏血酸各 5 g,加水溶解并定容至 100 mL;0.5% NaOH-1.0% NaBH₄:精密称取 0.5 g NaOH,加水溶解定容至 100 mL,然后加入 1.0 g NaBH₄溶解。

1.4 试验方法

1.4.1 仪器条件

1.4.1.1 微波消解程序 根据固态及液态中兽药特性,建立以下微波消解程序,如表 1。

表 1 微波消解程序

Tab 1 Procedure of microwave digestion

步骤 step	爬升时间/min climb time	保持时间/min hold time	温度/℃ temperature	功率/W power
1	23;00	35;00	190	1600

1.4.1.2 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)

透镜电压:7.75 mV;雾化气流量:1.02 L/min;辅助气流量:1.20 L/min;等离子气流量 18.00 L/min;电感耦合等离子体功率:1300.00 W;脉冲电压:750.00 V。

1.4.1.3 原子荧光仪 光电倍增管负高压(V):270;原子化器高度(mm):8;灯电流(mA):60;载气流量(mL/min):300;屏蔽气流量(mL/min):800;注入量(mL):0.5;读数时间(s):10;延迟时间(s):1.0;

1.4.2 标准曲线的绘制

1.4.2.1 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS) 以 1%硝酸溶液为介质逐级稀释砷标准贮备液,配制浓度分别为 0、5.0、15.0、20.0、25.0、50.0 μg/L 的砷标准溶液各 50 mL,同时添加内标锆元素标准溶液使其浓度为 5.0 μg/L,以砷工作液浓度为横坐标,砷响应值与内标元素锆响应值的比值为纵坐标绘制标准曲线。

1.4.2.2 原子荧光法 以 5% 盐酸溶液为介质逐级稀释砷标准贮备液,同时添加 10 mL 5% 硫脲-抗坏血酸溶液,配制成浓度分别为 0、5.0、15.0、20.0、25.0、50.0 μg/L 的砷标准溶液各 50 mL,以砷工作液浓度为横坐标,砷元素的荧光值为纵坐标绘制标准曲线。

1.4.3 样品前处理

1.4.3.1 电感耦合等离子质谱法(ICP-MS) 准确称取固态中兽药 0.5 g(精确到 0.001 g)、液态中兽药 1.00 mL,加 5 mL 硝酸及 1 mL 双氧水,静置过夜,置微波中消解。待冷却至室温,以水为介质转移消解液于 50 mL 容量瓶中,加 1 μg/mL 的锆标准溶液 25 μL,加水定容混匀待测。

1.4.3.2 原子荧光法 按 1.4.3.1 操作至“待冷却至室温”,置入赶酸仪中,170 ℃ 赶酸至消解液至黄豆大小液滴,加 5% 盐酸溶液转移至 50 mL 容量瓶中,加 10 mL 5% 硫脲-抗坏血酸溶液,并以 5% 盐酸溶液定容混匀待测。

1.4.4 样品测定 分别取标准曲线溶液及消解好的样品溶液适量体积进行测定,如遇样品溶液砷浓度过高,可以 1% 硝酸或 5% 盐酸稀释至适当浓度,使其溶液浓度在标准曲线的线性范围之内,同时做试剂空白及样品的加标回收率试验。

2 结果与分析

2.1 线性关系及灵敏度 砷含量的曲线方程见表 2,标准曲线见图 1、图 2。

表 2 砷元素线性方程		
Tab 2 Linear equation of arsenic		
参数 parameter	电感耦合等离子 体质谱法 ICP-MS	原子荧光法 AFS
线性方程 Linear equation	$y=0.0103x+0.003$	$y=129.43x-0.7209$
相关系数 correlation coefficient	0.9997	0.9999

由表 2 及图 1、图 2 可见,ICP-MS 方法及原子荧光法条件下砷元素在 0~50 μg/L 的浓度范围内线性关系良好。

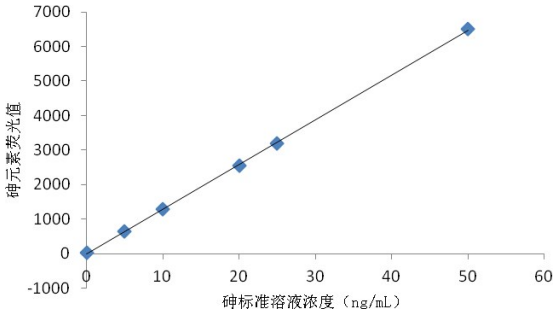


图 1 ICP-MS 条件下砷标准曲线

Fig 1 Standard curve of arsenic under ICP-MS conditions

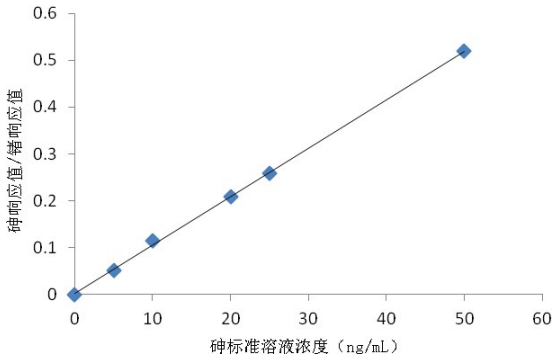


图 2 原子荧光仪条件下砷标准曲线

Fig 2 Standard curve of arsenic under AFS conditions

分别选取经检测不含砷或含砷较低的以下 3 种固态中兽药及 3 种液态中兽药作为中兽药代表:忍冬黄连散(方城华明药业有限公司,批号:18021601)、黄芪多糖粉(河南百草元兽药有限公司,批号:18110101)、青蒿常山颗粒(郑州金大众动物药业有限公司,批号:18030401)及穿心莲注射液(河南后羿实业集团有限公司,批号:18050316)、双黄连口服液(河南牧翔动物药业有限公司,批号:180904)、板蓝根注射液(新乡天祥药业有限公司,批号:18081901),按照 1.4.3 样品方法处理,每种兽药取 11 平行,检出限按照 3 倍标准偏差计,ICP-MS 及原子荧光法条件下,固态中兽药检出限为 1 μg/kg,液态中兽药检出限为 0.5 μg/L。

2.2 准确度分析 选取以上 6 种中兽药,每种中兽药做 3 平行,ICP-MS 法测得忍冬黄连散、黄芪多糖粉、青蒿常山颗粒、穿心莲注射液、双黄连口服液、板蓝根注射液的总砷本底值分别为 0.050 mg/kg、0.061 mg/kg、0.055 mg/kg、0.020 mg/L、0.023 mg/L、

0.015 mg/L。原子荧光法测得砷本底值依次为 0.053 mg/kg、0.058 mg/kg、0.049 mg/kg、0.017 mg/L、0.019 mg/L、0.011 mg/L。无机砷的添加方式为:将所购浓度为 1000 μg/mL 的无机砷标液稀释至适宜浓度,再向所取一定量中兽药中添加相应体积,配制成添加量为 0.2、2、20 mg/kg 的浓度水平。有机砷添加方式为:将纯度为 98% 的洛克沙肿溶于乙

醇,配制成一定浓度的有机砷标液(以 As 计),然后按无机砷添加方式操作,配制成添加量为 0.2、2、20 mg/kg(以 As 计)的浓度水平。分别对无机砷、有机砷做 6 平行加标回收试验,回收率计算方式为测得值扣除本底值后与添加量的比值。无机砷及有机砷回收率测定结果见表 3~表 6。

表 3 ICP-MS 方法无机砷加标回收测定结果

Tab 3 Results of spiked recovery of inorganic arsenic under ICP-MS											
序号 Serial number	品种 variety	本底值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) background values	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%
1	忍冬 黄连散	0.050	0.251	98.6	6.8	1.85	96.2	5.0	19.7	96.5	4.2
2			0.241			1.99			18.6		
3			0.240			1.95			19.0		
4			0.259			2.06			19.9		
5			0.228			2.10			20.5		
6			0.264			1.89			18.4		
1	黄芪 多糖粉	0.061	0.255	96.4	10.7	2.22	101.6	6.6	21.6	105.0	3.9
2			0.236			2.12			20.5		
3			0.278			2.25			19.7		
4			0.249			2.01			21.3		
5			0.228			1.89			22.0		
6			0.277			2.07			21.2		
1	青蒿常 山颗粒	0.055	0.229	95.5	10.9	2.21	95.8	7.1	21.5	100.9	6.9
2			0.232			1.95			20.9		
3			0.268			2.01			20.2		
4			0.271			1.88			18.1		
5			0.223			1.96			21.6		
6			0.253			1.82			19.1		
1	穿心莲 注射液	0.020	0.236	100.0	6.3	2.21	100.0	6.8	20.3	96.0	4.3
2			0.215			1.92			18.6		
3			0.209			1.93			18.9		
4			0.220			1.86			18.1		
5			0.206			2.08			19.6		
6			0.234			2.12			19.8		

续表											
序号 Serial number	品种 variety	本底值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) background values	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%
1	双黄连 口服液	0.023	0.241	103.5	4.3	2.22	104.0	3.4	18.6	100.1	9.0
2			0.22			2.13			21.9		
3			0.231			2.01			20.6		
4			0.219			2.09			22		
5			0.236			2.06			17.5		
6			0.233			2.11			19.6		
1	板蓝根 注射液	0.015	0.231	94.9	11.0	2.19	102.0	8.9	22	105.0	4.0
2			0.188			2.01			19.7		
3			0.179			2.09			20.9		
4			0.217			1.71			21.7		
5			0.193			2.13			21.3		
6			0.221			2.19			20.5		

表 4 ICP-MS 方法有机肿加标回收测定结果

Tab 4 Results of spiked recovery of organic arsenic under ICP-MS

序号 Serial number	品种 variety	本底值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) background values	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%
1	忍冬 黄连散	0.050	0.259	97.2	9.3	2.21	97.2	9.0	21.7	103.9	3.6
2			0.269			1.96			20.9		
3			0.243			1.83			21.1		
4			0.217			2.16			20.1		
5			0.236			2.04			19.8		
6			0.243			1.77			21.4		
1	黄芪 多糖粉	0.061	0.271	93.1	10.8	2.11	94.5	10.2	18.2	99.2	8.5
2			0.259			1.72			17.6		
3			0.226			2.06			21.6		
4			0.241			2.18			20.5		
5			0.223			1.89			21.6		
6			0.263			1.75			19.9		
1	青蒿常 山颗粒	0.055	0.259	98.9	8.7	1.77	97.3	8.4	21.9	101.1	8.1
2			0.273			2.09			19.2		
3			0.251			1.89			17.5		
4			0.268			2.17			21.1		
5			0.237			2.16			20.7		
6			0.229			1.92			21.3		

续表											
序号 Serial number	品种 variety	本底值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) background values	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%
1	穿心莲注射液	0.020	0.216	96.1	9.3	1.79	96.6	7.2	17.1	97.2	9.0
2			0.236			2.13			20.8		
3			0.218			1.84			19.7		
4			0.221			2.09			21.2		
5			0.189			1.99			20.5		
6			0.193			1.87			17.5		
1	双黄连口服液	0.023	0.193	93.7	10.0	2.02	95.4	9.4	18.1	98.8	9.7
2			0.187			1.87			16.7		
3			0.237			2.19			20.7		
4			0.221			1.77			21.1		
5			0.218			1.71			20.8		
6			0.206			2.02			21.3		
1	板蓝根注射液	0.015	0.198	98.1	10.4	1.68	96.8	8.9	21.2	100.0	6.6
2			0.226			2.09			18.6		
3			0.228			1.88			20.8		
4			0.232			1.91			20.7		
5			0.182			2.17			18.1		
6			0.201			1.98			20.7		

表 5 氢化物原子荧光方法无机砷加标回收测定结果
Tab 5 Results of spiked recovery of inorganic arsenic under AFS

序号 Serial number	品种 variety	本底值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) background values	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%
1	忍冬黄连散	0.053	0.234	89.5	4.0	2.026	95.5	4.7	18.7	91.7	4.4
2			0.226			2.034			17.3		
3			0.241			2.019			19.0		
4			0.239			1.893			17.5		
5			0.228			1.986			19.3		
6			0.224			1.826			18.6		
1	黄芪多糖粉	0.058	0.226	100.3	9.6	2.23	98.4	10.1	21.4	98.5	8.8
2			0.263			2.11			18.2		
3			0.271			1.86			19.7		
4			0.246			1.71			17.3		
5			0.269			2.08			21.6		
6			0.277			2.17			20.4		

续表											
序号 Serial number	品种 variety	本底值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) background values	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%
1	青蒿常山颗粒	0.049	0.226	97.6	10.4	2.17	94.8		21	95.9	9.5
2			0.218			2.04			17.2		
3			0.237			2.13			19.7		
4			0.262			1.81			20.1		
5			0.254			1.8			20.6		
6			0.268			1.72			16.7		
1	穿心莲注射液	0.017	0.192	90.7	10.3	2.011	97.2	4.2	17.9	92.8	4.4
2			0.223			1.952			18.6		
3			0.184			1.986			19.1		
4			0.189			1.893			19.9		
5			0.181			2.072			18.3		
6			0.221			1.849			17.7		
1	双黄连口服液	0.019	0.213	101.1	5.0	2.17	96.6	11.4	17.1	97.2	8.7
2			0.227			1.72			21.5		
3			0.209			2.06			19.4		
4			0.223			1.88			18.9		
5			0.237			1.69			21.3		
6			0.218			2.19			18.6		
1	板蓝根注射液	0.011	0.224	95.5	10.7	2.14	98.0	10	21.3	96.2	9.1
2			0.198			1.68			17.6		
3			0.201			1.99			16.8		
4			0.182			2.08			19.6		
5			0.179			2.15			19.4		
6			0.228			1.79			20.8		

表 6 氢化物原子荧光方法有机肿加标回收测定结果

Tab 6 Results of spiked recovery of organic arsenic under AFS

序号 Serial number	品种 variety	本底值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) background values	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%
1	忍冬黄连散	0.053	0.269	99.4	8.7	2.17	100.4	7.2	21.8	98.3	9.8
2			0.251			2.22			18.7		
3			0.221			1.96			16.9		
4			0.263			2.17			21.6		
5			0.261			1.86			20.5		
6			0.246			1.99			18.8		

续表											
序号 Serial number	品种 variety	本底值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) background values	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%	测定值 (mg · kg ⁻¹ /mg · L ⁻¹) determination values	平均 回收率/% Average recovery	RSD/%
1	黄芪多糖粉	0.058	0.256	92.8	9.4	2.06	95.7	7.1	20.6	100.0	6
2			0.243			1.76			18.2		
3			0.271			1.89			19.7		
4			0.238			1.93			19.5		
5			0.226			2.11			21.6		
6			0.227			2.08			20.8		
1	青蒿常山颗粒	0.049	0.238	94.2	9.6	1.93	100.8	6.1	21.7	97.5	7.5
2			0.261			2.09			19.6		
3			0.254			2.21			17.3		
4			0.219			1.9			18.9		
5			0.237			2.15			19.4		
6			0.216			2.11			20.3		
1	穿心莲注射液	0.017	0.226	98.0	8.2	1.76	99.0	8.2	21.4	96.8	10.4
2			0.217			1.82			20.8		
3			0.202			2.14			17.1		
4			0.186			2.1			19.3		
5			0.228			2.08			16.8		
6			0.219			2.08			20.9		
1	双黄连口服液	0.019	0.209	97.0	10.5	1.68	93.8	8	21.2	98.6	8.7
2			0.235			1.92			20.5		
3			0.189			1.99			17.1		
4			0.192			1.86			18.6		
5			0.217			2.11			19.4		
6			0.236			1.81			21.6		
1	板蓝根注射液	0.011	0.219	96.1	9.8	2.09	100.8	6.7	17.6	95.7	8.2
2			0.176			2.16			21.8		
3			0.209			2.18			19.6		
4			0.227			1.89			18.3		
5			0.192			1.97			17.9		
6			0.196			1.87			19.8		

由表 3~表 6 可见,两种测定固态及液态中兽药中无机砷及有机砷含量方法的添加回收率均在 80%~110%之间,相对标准偏差为 3.6%~11.0%。

3 讨论与结论

因液体样品含有机质较少,消解过程中产气量

少,故取 1 mL,固体试样取 0.5 g。另试验中比较了消解液加 5 mL 硝酸、5 mL 硝酸及 1 mL 双氧水的消解效果,发现未加双氧水情况下对固态中兽药不能完全消解。试验并对进口硝酸、盐酸及国产优级纯硝酸、盐酸进行了比较,发现国产优级纯盐酸可

满足要求,但硝酸因砷含量较高影响实验结果,需优级纯进口硝酸。有机砷的添加回收实验以洛克沙砷为对照品,并以 As 计作为添加量。在测定中兽药实际样品时发现砷含量较低,因此为保证准确度,曲线中砷溶液浓度设置较低,但在添加高浓度 20 mg/kg 时,试样溶液中砷浓度超出曲线范围,需稀释后测定。

ICP-MS 方法,由于等离子体离子化温度、雾化效应在采样锥接口和离子透镜处的空间电荷效应等因素造成物理性干扰,从而影响测定结果的准确度^[12],故加入内标锆元素加以克服。在 As 元素测定过程中潜在的干扰离子主要为 ArCl, Sm⁺⁺, Nd⁺⁺, Eu⁺⁺, 针对干扰因素,本实验试用碰撞模式、反应池模式及普通模式,最终发现反应池模式准确度及线性更好。

氢化物原子荧光法,消解液虽经赶酸,但定容液仍含有大量酸导致在检测砷元素时,酸与样品溶液中还原剂及样品溶液中有有机物反应产生大量气体,水封无法封气,造成砷化氢气体逸失而砷含量偏低。故应选择适当消泡剂及还原剂 NaBH₄ 浓度,选择正辛醇作为消泡剂^[13],还原剂比较了 0.5% NaOH-1% NaBH₄、0.5% NaOH-2% NaBH₄、1.0% NaOH-1% NaBH₄ 的还原系统,最终确定 0.5% NaOH-1% NaBH₄ 还原系统使反应更完全,信号值更稳定。另中兽药中含有钙盐以及各种微量元素 Cu²⁺、Zn²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺、SeO₃²⁻,这些离子会干扰氢化物产生,导致砷含量低于实际含量^[14]。因此,需加入合适的掩蔽剂。经反复试验后选择 5% 硫脲-抗坏血酸系统。

氢化物原子荧光法与 ICP-MS 法相比多出赶酸过程,前处理相对繁琐,且存在水封失效的风险,对结果的准确度有一定的影响。但氢化物原子荧光仪结构原理简单、操作方便、普及率广,检测元素时干扰因素少、灵敏度高,因此具有一定的优势。

通过对中兽药中总砷含量检测方法的研究,建立了电感耦合等离子体质谱仪法以及氢化物原子荧光法,两种方法线性和精密度好、灵敏度和准确度高。ICP-MS 法前处理简便快捷,能同时检测多

种元素,但仪器昂贵。原子荧光法前处理需有赶酸处理,但仪器相对便宜、操作简便利于推广,试验人员可根据实验室具体情况选择合适方法。

参考文献:

- [1] 高向阳,王 翠,张平安,等. 小麦中有害元素砷的测定及其生物吸收比的研究[J]. 食品科学, 2007, 28(7): 407-410.
Gao X Y, Wang C, Zhang P A, *et al.* Study on bio-absorptance and determination of harmful element arsenic in wheat [J]. Food Science, 2007, 28(7): 407-410.
- [2] 姚秀娟,王 米,江善祥,等. 有机砷制剂在畜禽生产中的作用、毒性及环境行为[J]. 兽药与饲料添加剂, 2009, 14(6): 11-13.
Yao X J, Wang M, Jiang S X, *et al.* The function toxicity and environmental of organic arsenic in livestock and poultry production [J]. Veterinary Pharmaceuticals & Feed Additives, 2009, 14(6): 11-13.
- [3] 王培龙,田 静,苏晓鸥. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱测定饲料中有机砷的研究[J]. 分析化学, 2008, 36(2): 215-218.
Wang P L, Tian J, Shu X O. Determination of organic germanium in feed by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(2): 215-218.
- [4] 姚丽贤,黄连喜,蒋宗勇,等. 动物饲料中砷、铜和锌调查及分析[J]. 环境科学, 2013, 34(2): 732-739.
Yao L X, Huang L X, Jiang Z Y, *et al.* Investigation of As, Cu and Zn species and concentrations in animal feeds [J]. Environmental Science, 2013, 34(2): 732-739.
- [5] Yao L X, Li G L, Dang Z, *et al.* Arsenic speciation in turnip as affected by application of chicken manure bearing roxarsone and its metabolites [J]. Plant and Soil, 2009, 316(1-2): 117-124.
- [6] Yao L X, Li G L, Dang Z, *et al.* Uptake and transport of roxarsone and its metabolites in water spinach as affected by phosphate supply [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, 29(4): 947-951.
- [7] 邢 进. 氢化物发生-原子荧光法同时测定食用鲜奶中的砷与汞[J]. 现代食品科技, 2006, 22(1): 129-131.
Xing J. Simultaneous determination of arsenic and mercury in milk by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2006, 22(1): 129-131.
- [8] 曹锡忠,王海峰. 石墨炉原子吸收光谱测定饲料中的砷[J]. 中国粮油学报, 1997, 12(3): 59-62.

Cao X Z, Wang H F. Determination of arsenic in feedstuff by GF-AAS[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 1997, 12(3):59-62.

[9] 郭春萍,马雁林,陈 博,等. 离子色谱法测定矿物药中可溶性砷(Ⅲ)和砷(Ⅴ)[J].分析化学,1997,25(4):440-443.

Guo C P, Ma Y L, Chen B, *et al.* Determination of soluble As(Ⅲ) and As(Ⅴ) in mineral medicines by ion chromatography[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1997, 25(4):440-443.

[10] 张向红. 原子荧光光谱法同时测定生活饮用水中的砷和汞[J].医学动物防制,2011,27(2):184-188.

Zhang X H. Atomic fluorescence spectrometry of determination arsenic and mercury in drinking water[J]. Journal of Medical Pest Control, 2011, 27(2):184-188.

[11] 曹静祥,任改英,李 冰,等. 不同饮水砷测定方法的比对[J].中国地方病学杂志,2002,21(5):401-403.

Cao J X, Ren G Y, Li B, *et al.* Comparison between different methods for determination of arsenic in drinking water.[J]. Chinese Journal of Endemiology, 2002, 21(5):401-403.

[12] 吴 莉,胡明芬. ICP-MS 法测定中成药中微量砷铅镉和汞[J].化学研究与应用,2005,17(4):525-526.

Wu L, Hu M F. Determination of As, Cd, Hg and Pb in medicinal herbs by ICP-MS[J]. Chemical Research and Application, 2005, 17(4):525-526.

[13] 文 涛,潘南萍,钟树良,等. 稻米中总砷及无机砷含量的测定与分析[J].粮食与食品工业,2014,21(5):99-103.

Wen T, Pan N P, Zhong S L, *et al.* Determination and analysis on total arsenic and inorganic arsenic of rice[J]. Cereal and Food Industry, 2014, 21(5):99-103.

[14] 刘庆生,张 萍,范志影,等. 氢化物发生-原子荧光法测定饲料中的砷[J].现代科学仪器,2007(1):69-71.

Liu Q S, Zhang P, Fan Z Y, *et al.* Determination of arsenic in feed by hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Modern Scientific Instruments, 2007(1):69-71.

(编 辑:陈 希)